

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-043511

(43)Date of publication of application : 16.02.1999

(51)Int.Cl.

C08F 8/20
C08F 12/08
C08L101/00
C09K 21/14
//(C08L101/00
C08L 25:06)

(21)Application number : 09-204510

(71)Applicant : TOSOH CORP

(22)Date of filing : 30.07.1997

(72)Inventor : KAGAWA TAKUMI
SAKKA HIDEO

(54) BROMINATED STYRENE OLIGOMER, ITS PRODUCTION AND FLAME-RETARDANT RESIN
COMPOSITION COMPOUNDED WITH THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject oligomer readily meltable and dispersible into resins such as a general-purpose polypropylene and an impact-resistant polystyrene, capable of developing high flame-retardance, heat resistance and processability without lowering mechanical properties of resin and without changing the color of resin, by possessing specific physical properties.

SOLUTION: This oligomer shows physical properties of 300-1,200 weight- average molecular weight calculated as polystyrene, 40-70 wt.% of bromine content, 50-150°C softening point as light yellow powder, heat stability measured by a thermobalance of 5% reduction at $\geq 300^{\circ}\text{C}$ and 50% reduction at $\geq 350^{\circ}\text{C}$. The oligomer is produced by brominating a styrene oligomer having 300-1,200 weight-average molecular weight obtained by cationic polymerization with a brominating agent such as bromine chloride in a solvent such as dichloromethane inert to the reaction in the presence of a catalyst such as antimony trichloride. The oligomer is meltable and dispersible into an acrylonitrile-styrene-butadiene copolymer resin, a polybutylene terephthalate, etc.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

31.05.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] For 300 degrees C or more and 50% reduction, 5% reduction is [the thermal stability in the range of 300-1200 the weight average molecular weight of polystyrene conversion is the powder of 40 - 70 % of the weight of bromine contents, and the light yellow of the range of 50-150 degrees C of softening temperatures, and according to thermobalance measurement] the bromination styrene oligomer to which it is characterized by showing physical properties 350 degrees C or more.

[Claim 2] The manufacture approach of bromination styrene oligomer according to claim 1 that the weight average molecular weight obtained by cationic polymerization carries out the description of brominating the styrene oligomer of the range of 300-1200 by the bromination agent under catalyst existence.

[Claim 3] The flame-retardant-resin constituent which comes to blend bromination styrene oligomer according to claim 1 with resin.

[Claim 4] The flame-retardant-resin constituent according to claim 3 characterized by carrying out 5-50 weight section combination of the bromination styrene oligomer according to claim 1 to the resin 100 weight section.

[Translation done.]

***NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the bromination styrene oligomer which is excellent in new quality, its manufacture approach, and the flame-retardant-resin constituent which comes to blend it. The bromination styrene oligomer of this invention is a compound useful to flameproofing of synthetic resin, and it is possible to use for flameproofing of the resin used abundantly at various electric products etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] About flameproofing of synthetic resin, to various resin, various bromine system flame retarders, a phosphoric ester system flame retarder, and an inorganic flame retardant are used, and proper use is made by the application. As a typical flame retarder, deca BUROMO diphenyloxide, tetrabromobisphenol A, TBA-epoxy oligomer, bromination polystyrene, triphenyl phosphate, a magnesium hydroxide, an aluminum hydroxide, etc. are mentioned.

[0003] Moreover, as a bromine system flame retarder which has a styrene unit, the bromination styrene oligomer of about 1400 is marketed for the polystyrene equivalent weight mean molecular weight other than the above-mentioned bromination polystyrene.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Conventional bromination polystyrene has the problem which causes the sharp fall of combination resin physical properties, when it blends with general-purpose resin, such as high-impact-polystyrene (it omits Following HIPS) and AKURORONI tolyl-styrene-butadiene copolymerization resin (following ABS ****) and a polo propylene (it omits Following PP), since weight average molecular weight is as high as about 200,000 although used for the engineering plastics mainly represented by nylon, polyethylene terephthalate, and polybutylene terephthalate.

[0005] On the other hand, although commercial styrene oligomer is applicable to general-purpose resin, such as the above, HIPS, and ABS, PP, thermal resistance is bad and there is a problem which the color tone of combination resin presents brown.

[0006]

[Means for Solving the Problem] It came to complete a header and this invention for the bromination styrene oligomer which this invention persons use as a raw material the styrene oligomer obtained by cationic polymerization as a result of examining the bromination styrene oligomer of high quality wholeheartedly, and is obtained by brominating showing the combination resin physical properties which were conventionally superior to elegance by excelling in thermal resistance and setting weight average molecular weight of a raw material to 200-1000.

[0007] That is, the range of the weight average molecular weight of heavy polystyrene conversion is 300-1200, this invention is the powder of 40 - 70 % of the weight of bromine contents, and the light yellow of the range of 50-150 degrees C of softening temperatures, and the thermal stability by thermobalance measurement is a flame-retardant-resin constituent with which 5% reduction comes to blend 300 degrees C or more, the bromination styrene oligomer characterized by 50% reduction showing physical properties 350 degrees C or more, its manufacture approach, and it.

[0008] Hereafter, this invention is explained to a detail.

[0009] The range of the weight average molecular weight of heavy polystyrene conversion is 300-1200, the bromination styrene oligomer of this invention is the powder of 40 - 70 % of the weight of bromine contents, and the light yellow of the range of 50-150 degrees C of softening temperatures, and, as for the thermal stability by thermobalance measurement, 300 degrees C or more and 50% reduction show [reduction] physical properties 350 degrees C or more 5%.

[0010] The styrene oligomer of the raw material possessed to this invention is the oligomer obtained by making a styrene monomer react among a solvent inactive for a reaction under cationic polymerization catalyst existence, such as an aluminum chloride, 3 ferric chloride, an antimony trichloride, and trifluoro borane etherate, and the thing of 300-1200 can apply [weight average molecular weight] it to this invention.

[0011] The bromination styrene oligomer of this invention can be obtained by making the styrene oligomer and the bromination agent of a raw material react among a solvent inactive for a reaction, and under catalyst existence.

[0012] as a catalyst applicable to this invention -- concrete -- an aluminum chloride, the aluminium bromide, a ferric chloride, and bromination -- these catalysts are chosen with the second iron, a titanium tetrachloride, a titanium trichloride, an antimony pentachloride, an antimony trichloride, and the number of nuclear bromination that Lewis acid catalysts, such as antimony, tin chloride, and trifluoro borane ETHERATO, are mentioned 3 bromination, and is made into the purpose. moreover, these catalysts are independent -- or even if two or more sorts use it, mixing, it is convenient in any way.

[0013] the unit styrene unit of the raw material oligomer possessed for a reaction as an amount of catalysts -- receiving -- all amounts -- usable -- concrete -- 0.01-mol [/mol] % -- 100-mol [/mol] % from a ratio -- it is the range of a ratio. Use little also to remainder has a slow reaction, or it may deactivate with the impurity originating in a raw material and a solvent, and, on the other hand, use superfluous to remainder is not economical. Therefore, it is the range of 0.1-mol [/mol] % - 40-mol [/mol] % preferably.

[0014] or [using properly according to the number of nuclear bromination which are specifically a bromine and a bromine chloride and is made into the purpose as a bromination agent applicable to this invention, the catalyst to be used, and the target quality of the specified substance acquired] -- or it is mixed and used. In addition, when using a bromine chloride, chlorination occurs as side reaction, and after about 0.1 - 5% of the weight of chlorine has joined together on a ring in the specified substance, it contains. Moreover, in order to obtain the white specified substance more, it is desirable to use a bromine chloride.

[0015] As amount of the bromination agent used, it changes with the number of nuclear bromination of the unit unit of the raw material oligomer made into the purpose. Usually, although below the amount of 5-mol double is used more than the amount of equimolar double to the target number of nuclear bromination, preferably, it is the range below the amount of 1.5-mol double more than this amount of mol double, and the amount used is decided by the class of catalyst to be used, and the reaction condition.

[0016] As a solvent used for a reaction, to a bromination agent and a catalyst, if inactive, all things will be usable and, specifically, dichloromethane, dibromomethane, chloroform, bromoform, a carbon tetrachloride, 1,2-dichloroethane, 1,1,2-trichloroethane, etc. will be mentioned.

[0017] Although it is usable at all quantitative ratios, since the reaction mixture viscosity after reaction termination becomes high below in the amount of 1 weight double as amount of the solvent used to the raw material oligomer possessed for a reaction, it is not desirable, and above the amount of 100 weight double, it is not economical. Therefore, it is the range of the amount of 80 weight double more than the amount of 1.2 weight double preferably.

[0018] Although it changes as reaction temperature with whenever [nuclear bromination / which is made into a bromination agent, a catalyst, and the purpose] Usually, this reaction of the drop time of the bromination agent carried out in -30 degrees C - 20 degrees C when using a bromine and using the range of 0 degree C - 60 degrees C and a bromine chloride, or when using a bromine and a bromine chloride together is exothermic reaction. in addition -- in order [and] to accompany hydrogen halide gas by generating -- control of reaction temperature -- possible -- in addition -- and if it is under the condition which the occurring hydrogen halide gas can catch out of a system, there will be especially no convention.

[0019] After addition termination of a bromination agent, after treatment may be performed immediately and aging may be performed at predetermined temperature for 1 to 8 hours.

[0020] An excessive bromination agent is eliminated by adding reducing agents, such as a hydrazine and a sodium hydrogensulfite, after reaction termination, subsequently to poor solvents, such as rinsing, a methanol, or hot water, crystallization is carried out by adding and the bromination styrene oligomer of the specified substance is obtained by filtering and drying further.

[0021] The bromination styrene oligomer of this invention demonstrates the fire-resistant high engine performance and combination resin physical properties, without reducing the machine engine performance and color tone of the resin concerned by blending with thermosetting resin or thermoplastics.

[0022] As resin which can blend the bromination styrene oligomer of this invention Specifically For example, phenol resin, a urea resin, melamine resin, an unsaturated polyester resin, Thermosetting resin, such as polyurethane, alkyd resin, and an epoxy resin, and low density polyethylene, A high-density-polyethylene and ethylene-vinyl acetate

copolymer, polystyrene, High impact polystyrene, form polystyrene, an AKURORINI tolyl-styrene copolymer, An AKURORONI tolyl-styrene-butadiene copolymer (it omits Following ABS), Polypropylene, petroleum resin, polymethylmethacrylate, a polyamide, A polycarbonate, polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate, Thermoplastics, such as polyphenylene ether, is mentioned and the polymer alloy represented by poly car baud NETO-ABS which mixed two or more sorts of thermoplastics, polyphenylene ether-polystyrene, etc. can be illustrated further. Among these A low-density-polyethylene, high-density-polyethylene, and ethylene-vinyl acetate copolymer, Polystyrene, high impact polystyrene, form polystyrene, an AKURORINI tolyl-styrene copolymer, An AKURORONI tolyl-styrene-butadiene copolymer (ABS), polypropylene, Petroleum resin, polymethylmethacrylate, a polyamide, a polycarbonate, Thermoplastics, such as polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate, and polyphenylene ether, The polymer alloy represented by poly car baud NETO-ABS which furthermore mixed two or more sorts of thermoplastics, polyphenylene ether-polystyrene, etc. is suitable resin.

[0023] Although it changes with fire-resistant engine performance made into the class and the purpose of the resin to blend as loadings to the resin of the bromination styrene oligomer of this invention and does not limit especially, 5-50 weight section combination is usually carried out to the resin 100 weight section.

[0024] In blending the bromination styrene oligomer of this invention with resin, fire-resistant assistants, such as an antimony trioxide and sodium antimonate, may be added, and 5-80 weight section addition is usually carried out to the bromination styrene oligomer 100 weight section of this invention in this case. Furthermore, if needed, the light stabilizer of the ultraviolet ray absorbent of a benzotriazol system, 2, 2 and 6, and 6-tetramethylpiperidine derivative, the antioxidant of a hindered phenol system, etc. may be added, and 0.05-5 weight section addition is usually carried out to the flame-retardant-resin constituent 100 weight section of this invention in this case. Inorganic bulking agents, such as an antistatic agent, and talc, glass fiber, may be added if needed besides these.

[0025] As the combination approach to the resin of the bromination styrene oligomer of this invention, when blending with thermosetting resin, when [which is blended with thermoplastics] a resin raw material is made to distribute the bromination styrene oligomer derivative of this invention beforehand, a required combination agent may be mixed using a conical blender or a tumbler mixer, and you may pelletize using a twin screw extruder etc. that what is necessary is just to carry out postcure, for example. Especially the processing approach of the flame-retardant-resin constituent obtained by these approaches is not limited, and can perform extrusion molding, injection molding, etc., for example, can obtain the target cast.

[0026] [Effect of the Invention] Since softening temperature is 200 degrees C or less, the bromination styrene oligomer of this invention discovers the high fire retardancy engine performance and high workability, without carrying out melting distribution and reducing the machine physical properties of resin to resin, such as general-purpose polypropylene, high-impact-polystyrene, and acrylonitrile-styrene-butadiene copolymerization resin, polybutylene terephthalate, a polyamide, polyethylene terephthalate, and a polycarbonate. Moreover, compared with conventional bromination styrene oligomer, it excelled in thermal resistance, and at the time of molding processing, the problem of resin discoloration was lost and application for the coloring application of combination resin also became possible.

[0027] [Example] Hereafter, although an example explains this invention concretely, this invention is not limited only to these examples.

[0028] To the bottom omission of 20l. 5 opening circular separable flask equipped with example 1 agitator and the dropping funnel with a cooling jacket, the weight average molecular weight obtained by cationic polymerization taught styrene oligomer 700g [of 900], 55.0g [of antimony trichlorides], and dichloromethane 8000g, and cooled on the ice bath at 0 degree C.

[0029] Subsequently, the dichloromethane solution of the bromine chloride prepared from 1700g [of bromines], 690g [of chlorine], and dichloromethane 3500g was taught to the dropping funnel with a cooling jacket in 4 steps at 0 degree C, and aging was performed to dropping and a pan at this temperature over 6 hours for 6 hours.

[0030] 1l. of hydrazine water solutions was added 20% of the weight to reaction mixture after reaction termination, and liquids were washed and separated 3 times with 5l. water after eliminating an excessive bromine chloride. After carrying out crystallization of the obtained reaction mixture by dividing into 4 times and adding to 6l. (a total of 24l.) of agitated methanols, when filtration and 1mmHg dried for bottom 120-degree-Cof reduced pressure x 4 hours, it obtained the bromination styrene oligomer 1990g light yellow powder made into the purpose.

[0031] The result of the elemental analysis of the obtained bromination styrene oligomer, softening temperature, a nuclear-magnetic-resonance spectrum, an infrared absorption spectrum, a gel permeation chromatograph, and thermobalance measurement is shown.

[0032]

An elemental-analysis result C H Br Cl Measured value 30.6 (% of the weight) 1.5 67.5 0.4 softening temperature: -- 97-129-degree-C nuclear-magnetic-resonance spectrum (CDCl₃, ppm): -- delta -- 1.0-1.8 (m, 2H), 2.2-2.7 (bs, 1.0H), and 6.5-7.8 (m, 2.3H)

Gel-permeation chromatograph (THF): MW=1038, MN=308, MW/MN=3.37 thermobalance (10-degree-C / min):5% reduction (325 degrees C), 10% reduction (344 degrees C), 50% reduction (382 degrees C), 90% reduction (515 degrees C).

[0033] Except having changed into the raw material with which weight average molecular weight was obtained by the cationic polymerization of 570 using the same reactor as example 2 example 1, the same actuation as an example 1 was performed and 1760g of powder of bromination styrene oligomer was obtained. An analysis result is shown below like an example 1.

[0034]

An elemental-analysis result C H Br Cl Measured value 30.8 (% of the weight) 1.3 67.0 0.7 softening temperature: -- 78-112-degree-C nuclear-magnetic-resonance spectrum (CDCl₃, ppm): -- delta 1.0- 1.8 (m, 2H) and 2.2 -2.7 (bs, 1.0H) and 6.5-7.8 (m, 2.4H)

Thermobalance (10 degrees C / min): 5% reduction (308 degrees C), 10% reduction (342 degrees C), 50% reduction (363 degrees C), 90% reduction (496 degrees C).

[0035] the bromination styrene oligomer manufactured in example 3 - example 4 example 1 or the example 2 -- the high-impact-polystyrene (Mitsubishi Chemical HT- omitted Following HIPS 88) 100 weight section -- receiving -- 20 weight sections -- antimony-trioxide 6.7 weight section combination was carried out, and injection molding was carried out using the twin screw extruder (ratio-of-length-to-diameter:25) with the melting temperature of 205-215 degrees C, and the die temperature of 45 degrees C.

[0036] Color difference measurement was carried out by the approach shown below using the obtained sample in an inflammable trial, workability (fluidity), shock resistance, the tension test and the bending test, and the list.

[0037] About the test piece created from the sample obtained by the <evaluation approach of inflammable trial> injection molding, the oxygen index measured UL combustion test based on the UL94V perpendicular flammability test method based on JIS-K -7201, respectively.

[0038] Based on JIS-K -6760, the melt flow rate (200 degree-Cx5kg) was measured using the pellet <evaluation approach of workability (fluidity)> Obtained.

[0039] The piece of a sample blank test obtained by <shock-proof> injection molding was produced, and Izod impact value was measured based on ASTM-D -256.

[0040] From the sample obtained by <tension test> injection molding, it pierced by the No. 3 dumbbell, the test piece was created, and it measured by part for 200mm/in tension rate.

[0041] The piece of a sample blank test obtained by <bending test> injection molding was produced, and it measured based on JIS-K -7203.

[0042] The 50mmx50mmx2mm test piece was produced from the sample obtained by <color difference measurement> injection molding, and the color difference with a standard white sheet was computed by the bottom type using the color difference meter.

[0043] $W = \{(100-L)^2 + a^2 + b^2\}^{1/2}$ (L, a, and b express the measured value of a test piece among a formula) -- these results are united and shown in Table 1.

[0044]

[Table 1]

<配合組成 (重量部)>	実施例 3	実施例 4	比較例 1	参 考
HIPS	100	100	100	100
実施例 1 の臭素化スチレンオリゴマー	20	--	--	--
実施例 2 の臭素化スチレンオリゴマー	--	20	--	--
市販の臭素化スチレンオリゴマー	--	--	20	--
三酸化アンチモン	6.7	6.7	6.7	--
燃焼性試験 酸素指数 (O I %) ¹⁾ UL-94 V 燃焼性 ²⁾ 1 / 8 インチ 1 / 16 インチ	25.0 V0 V2	26.0 V0 V2	25.0 V0 V2	18.5 HB HB
加工性 (流動性) MFR	16	20	8.2	7.6
耐衝撃性 (kgf・cm/cm ²)	4.1	4.4	2.8	8.20
引張試験 降伏強さ (kgf・cm/cm ²) 破壊強さ (kgf・cm/cm ²) 伸び率 (%)	328 288 31	310 265 30	308 263 23	297 257 43.2
曲げ試験 曲げ弾性率 (kgf・cm/cm ²) 曲げ強さ (kgf・cm/cm ²)	24400 491	23500 523	24500 445	22000 419
色差試験 (W 値)	85.6	82.1	59.2	--

1) 酸素指数 : スガ試験機製 ON-1 型
2) UL 94 V 燃焼性試験 : スガ試験機製 UL-94 V 型

[0045] Using the bromination styrene oligomer (Ferro PAIRO check LM) of example of comparison 1 marketing, it blended with HIPS like the example 3 - the example 4, and the evaluation trial was carried out. A result is united and shown in Table 1. Moreover, various HIPS independent evaluation results were also shown in Table 1 as reference.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-43511

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月16日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	P I
C 0 8 F 8/20		C 0 8 F 8/20
12/08		12/08
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00
C 0 9 K 21/14		C 0 9 K 21/14
// (C 0 8 L 101/00		

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-204510

(22) 出願日 平成9年(1997) 7月30日

(71) 出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72) 発明者 香川 巧

山口県新南陽市政所4丁目6番6の308

(72) 発明者 岡 秀雄

山口県下松市東陽町7番4号

(54) 【発明の名称】 臭素化スチレンオリゴマー、その製造方法、及びそれを配合してなる難燃性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 カチオン重合により得られるスチレンオリゴマーを臭素化することにより得られる臭素化スチレンオリゴマー、その製造方法及びそれを配合してなる難燃性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 カチオン重合により得られるスチレンオリゴマーを触媒存在下、臭素化試剤により臭素化し、難燃性、耐熱性及び配合樹脂物性が良好な、新規な臭素化スチレンオリゴマーを得る。

(2)

特開平11-43511

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリスチレン換算の重量平均分子量が300～1200の範囲で、臭素含量40～70重量%、軟化点50～150℃の範囲の淡黄色の粉末であり、熱天秤測定による熱安定性は5%減少が300℃以上、50%減少が350℃以上の物性を示すことを特徴とする臭素化スチレンオリゴマー。

【請求項2】 カチオン重合により得られる重量平均分子量が300～1200の範囲のスチレンオリゴマーを、触媒存在下、臭素化試剤により臭素化することを特徴する請求項1に記載の臭素化スチレンオリゴマーの製造方法。

【請求項3】 請求項1に記載の臭素化スチレンオリゴマーを樹脂に配合してなる難燃性樹脂組成物。

【請求項4】 樹脂100重量部に対し、請求項1に記載の臭素化スチレンオリゴマーを5～50重量部配合することを特徴とする請求項3に記載の難燃性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は新規な品質の優れた臭素化スチレンオリゴマー及びその製造方法、及びそれを配合してなる難燃性樹脂組成物に関する。本発明の臭素化スチレンオリゴマーは合成樹脂の難燃化に有用な化合物であり、各種電気製品等に多用される樹脂の難燃化に用いることが可能である。

【0002】

【従来の技術】合成樹脂の難燃化に関しては、種々の樹脂に対して、様々な臭素系難燃剤、リン酸エステル系難燃剤、無機系難燃剤が用いられ、用途により使い分けがなされている。代表的な難燃剤としてはデカブロモジフェニルオキサイド、テトラブロモビスフェノール-A、TBA-エポキシオリゴマー、臭素化ポリスチレン、トリフェニルフォスフェート、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等が挙げられる。

【0003】また、スチレンユニットを有する臭素系難燃剤としては、上記臭素化ポリスチレンの他にポリスチレン換算重量平均分子量が約1400の臭素化スチレンオリゴマーが市販されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従来の臭素化ポリスチレンは、主にナイロン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートに代表されるエンジニアリングプラスチックに使用されているが重量平均分子量が約20万と高いために耐衝撃性ポリスチレン（以下HIPSと略す）、アクリロニトリル-スチレン-ブタジエン共重合樹脂（以下ABSと略す）、ポリプロピレン（以下PPと略す）等の汎用樹脂に配合した場合、配合樹脂

2

HIPS、ABS、PP等の汎用樹脂に適用可能であるが、耐熱性が悪く、配合樹脂の色調が褐色を呈する問題がある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、高品質の臭素化スチレンオリゴマーについて鋭意検討した結果、カチオン重合により得られるスチレンオリゴマーを原料とし、臭素化することにより得られる臭素化スチレンオリゴマーは、耐熱性に優れ、また原料の重量平均分子量を200～1000とすることにより従来品よりも優れた配合樹脂物性を示すことを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0007】すなわち本発明は、重ポリスチレン換算の重量平均分子量が300～1200の範囲で、臭素含量40～70重量%、軟化点50～150℃の範囲の淡黄色の粉末であり、熱天秤測定による熱安定性は5%減少が300℃以上、50%減少が350℃以上の物性を示すことを特徴とする臭素化スチレンオリゴマー、その製造方法、及びそれを配合してなる難燃性樹脂組成物である。

【0008】以下、本発明を詳細に説明する。

【0009】本発明の臭素化スチレンオリゴマーは、重ポリスチレン換算の重量平均分子量が300～1200の範囲で、臭素含量40～70重量%、軟化点50～150℃の範囲の淡黄色の粉末であり、熱天秤測定による熱安定性は5%減少が300℃以上、50%減少が350℃以上の物性を示す。

【0010】本発明に具される原料のスチレンオリゴマーはスチレンモノマーを反応に不活性な溶剤中、塩化アルミニウム、三塩化鉄、三塩化アンチモン、トリフルオロボラン・エーテラート等のカチオン重合触媒存在下、反応させることにより得られるオリゴマーで、重量平均分子量が300～1200のものが本発明に適用できる。

【0011】本発明の臭素化スチレンオリゴマーは反応に不活性な溶剤中、触媒存在下、原料のスチレンオリゴマーと臭素化試剤を反応させることにより得ることができる。

【0012】本発明に適用可能な触媒としては、具体的には塩化アルミニウム、臭化アルミニウム、塩化第二鉄、臭化第二鉄、四塩化チタン、三塩化チタン、五塩化アンチモン、三塩化アンチモン、三臭化アンチモン、塩化スズ、トリフルオロボラン・エーテラート等のルイス酸触媒が挙げられ、目的とする臭素化数によってこれら触媒を選択する。また、これら触媒は単独又は2種以上混合して使用しても何等支障はない。

【0013】触媒量としては、反応に具する原料オリゴマーの単位スチレンユニットに対して、あらゆる量で使

(3)

特開平11-43511

3

用は、反応が遅いか又は原料及び溶剤に由来する不純物により失活する場合があり、一方、余りにも過剰の使用は経済的ではない。したがって好ましくは、0.1モル/モル%~40モル/モル%の範囲である。

【0014】本発明に適用可能な臭素化試剤としては、具体的には臭素、塩化臭素であり、目的とする核臭素化数、使用する触媒及び得られる目的物の目標品質により使い分けるか又は混合して使用する。なお、塩化臭素を使用する場合においては、副反応として塩素化が発生し、目的物中に約0.1~5重量%の塩素が芳香環上に結合した状態で含有される。また、より白色の目的物を得るためには塩化臭素を用いることが好ましい。

【0015】臭素化試剤の使用量としては、目的とする原料オリゴマーの単位ユニットの核臭素化数により変更する。通常目的とする核臭素化数に対して等モル倍量以上5モル倍量以下を使用するが、好ましくは、当モル倍量以上1.5モル倍量以下の範囲であり、使用する触媒の種類、反応条件により使用量を決める。

【0016】反応に使用する溶剤としては、臭素化試剤及び触媒に対して不活性なものであれば、あらゆるものが使用可能で、具体的には、ジクロロメタン、ジブロメタン、クロロホルム、プロモホルム、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン等が挙げられる。

【0017】溶剤の使用量としては、反応に具する原料オリゴマーに対してあらゆる量で使用可能であるが、1重量倍量以下では反応終了後の反応液粘度が高くなるため好ましくなく、また、100重量倍量以上では経済的ではない。従って好ましくは1.2重量倍量以上80重量倍量の範囲である。

【0018】反応温度としては、臭素化試剤、触媒及び目的とする核臭素化度により異なるが、通常、臭素を使用する場合は0℃~60℃の範囲、塩化臭素を使用する場合又は臭素及び塩化臭素を併用する場合は-30℃~20℃の範囲で実施する。臭素化試剤の滴下時間は本反応が発熱反応で、なおかつハロゲン化水素ガスを発生を伴うため、反応温度の制御が可能でなおかつ発生するハロゲン化水素ガスが系外で捕捉可能な条件下であれば特に規定はない。

【0019】臭素化試剤の添加終了後、直ちに後処理を行っても良いし、所定の温度で1~8時間熟成を行っても良い。

【0020】反応終了後、余剰の臭素化試剤をヒドラジン、亜硫酸水素ナトリウム等の還元剤を添加することにより除害し、次いで、水洗、メタノール又は熱水等の貧溶媒に添加することにより晶析させ、さらに濾過、乾燥することにより目的物の臭素化スチレンオリゴマーを得る。

4

脂の機械性能及び色調を低下させることなく、高い難燃性能及び配合樹脂物性を発揮する。

【0022】本発明の臭素化スチレンオリゴマーを配合可能な樹脂としては、具体的には例えば、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン、アルキド樹脂、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂や、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン-ビニルアセテート共重合体、ポリスチレン、耐衝撃性ポリスチレン、発泡ポリスチレン、アクリロニトリル-スチレン共重合体、アクリロニトリル-スチレン-ブタジエン共重合体（以下ABSと略す）、ポリプロピレン、石鹸樹脂、ポリメチルメタクリレート、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリフェニレンエーテル等の熱可塑性樹脂が挙げられ、さらに熱可塑性樹脂を2種以上混合したポリカーボネート-ABS、ポリフェニレンエーテル-ポリスチレン等に代表されるポリマーアロイ等も例示できる。これらのうち、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン-ビニルアセテート共重合体、ポリスチレン、耐衝撃性ポリスチレン、発泡ポリスチレン、アクリロニトリル-スチレン共重合体、アクリロニトリル-スチレン-ブタジエン共重合体（ABS）、ポリプロピレン、石鹸樹脂、ポリメチルメタクリレート、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリフェニレンエーテル等の熱可塑性樹脂、さらに熱可塑性樹脂を2種以上混合したポリカーボネート-ABS、ポリフェニレンエーテル-ポリスチレン等に代表されるポリマーアロイが好適な樹脂である。

【0023】本発明の臭素化スチレンオリゴマーの樹脂への配合量としては、配合する樹脂の種類や目的とする難燃性能により異なり、特に限定するものではないが、通常樹脂100重量部に対して5~50重量部配合される。

【0024】本発明の臭素化スチレンオリゴマーを樹脂に配合するに当たり、三酸化アンチモン、アンチモン酸ソーダ等の難燃助剤を添加しても良く、この場合、本発明の臭素化スチレンオリゴマー100重量部に対して通常5~80重量部添加される。さらに必要に応じて、ベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン誘導体の光安定剤、ヒンダードフェノール系の酸化防止剤等を添加しても良く、この場合、本発明の難燃性樹脂組成物100重量部に対して通常0.05~5重量部添加される。これらの他、必要に応じて帯電防止剤やタルク、ガラスファイバー等の無機充填剤を添加しても良い。

【0025】本発明の臭素化スチレンオリゴマーの樹脂への配合方法としては、熱硬化性樹脂に配合する場合に

(4)

特開平11-43511

5

塑性樹脂に配合する場合には、例えば、ユニカルブレンダーやタンブラーミキサーを用いて必要な配合試剤を混合し、二軸押出機等を用いてペレット化しても良い。これらの方法で得られた難燃性樹脂組成物の加工方法は、特に限定されるものではなく、例えば、押出成型、射出成型等を行い、目的とする成型品を得ることができる。

【0026】

【発明の効果】本発明の臭素化スチレンオリゴマーは、軟化点が200℃以下のため、汎用のポリプロピレン、耐衝撃性ポリスチレン、アクリロニトリル-スチレン-ブタジエン共重合樹脂、ポリブチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート等の樹脂に溶解分散し、樹脂の機械物性を低下させることなく高い難燃性能及び高い加工性を発現する。また、従来の臭素化スチレンオリゴマーに比べ耐熱性に優れ、成型加工時に樹脂変色の問題がなくなり、配合樹脂の着色用途への適用も可能となった。

【0027】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0028】実施例1

攪拌機及び冷却ジャケット付き滴下ロータを備えた20＊元素分析結果

	C	H	Br	Cl
測定値(重量%)	30.6	1.5	67.5	0.4
軟化点	97～129℃			
核磁気共鳴スペクトル(CDCI ₃ , ppm)	δ1.0-1.8(m, 2H), 2.2-2.7(bs, 1.0H), 6.5-7.8(m, 2.3H)			
ゲルパーミエーションクロマトグラフ(THF): MW	=1038, MN=308, MW/MN=3.37			
熱天秤(10℃/min): 5%減少(325℃), 10%減少(344℃), 50%減少(382℃), 90%減少(496℃)				

元素分析結果

	C	H	Br	Cl
測定値(重量%)	30.8	1.3	67.0	0.7
軟化点	78～112℃			
核磁気共鳴スペクトル(CDCI ₃ , ppm)	δ1.0-1.8(m, 2H), 2.2-2.7(bs, 1.0H), 6.5-7.8(m, 2.4H)			
熱天秤(10℃/min): 5%減少(308℃), 10%減少(342℃), 50%減少(363℃), 90%減少(496℃)				

【0035】実施例3～実施例4

実施例1又は実施例2で製造した臭素化スチレンオリゴマーを耐衝撃性ポリスチレン(以下HIPSと略す、三菱化学製HT-88)100重量部に対して、20重量

5

＊リットルの下抜き5つ口丸底セパラブルフラスコに、カチオン重合で得られた重量平均分子量が900のスチレンオリゴマー700g、三塩化アンチモン55.0g及びジクロロメタン800gを仕込み、氷浴上で0℃に冷却した。

【0029】次いで、0℃で、臭素1700g、塩素690g及びジクロロメタン3500gより調製した塩化臭素のジクロロメタン溶液を冷却ジャケット付き滴下ロータに4回に分けて仕込み、6時間かけて滴下、さらに同温度で6時間熟成を行った。

【0030】反応終了後、反応液に20重量%ヒドラン水溶液を1リットル添加し、余剰の塩化臭素を除去の後、5リットルの水で3回洗浄、分液した。得られた反応液は4回に分け、鏡持したメタノール6リットル(合計24リットル)に添加することにより晶析させた後、濾過、1mmHgの減圧下120℃×4時間乾燥することにより目的とする臭素化スチレンオリゴマー1990gの淡黄色粉末を得た。

【0031】得られた臭素化スチレンオリゴマーの元素分析、軟化点、核磁気共鳴スペクトル、赤外吸収スペクトル、ゲルパーミエーションクロマトグラフ、熱天秤測定の結果を示す。

【0032】

＊%減少(515℃)。

【0033】実施例2

実施例1と同じ反応装置を用い、重量平均分子量が570のカチオン重合で得られた原料に変更した以外、実施例1と同じ操作を行い臭素化スチレンオリゴマーの粉末1760gを得た。実施例1と同様に分析結果を以下に示す。

【0034】

金型温度45℃にて射出成型した。

【0036】得られた試料を用い、以下に示す方法により、燃焼性試験、加工性(流動性)、耐衝撃性、引張試験及び曲げ試験、並びに色差測定を実施した。

【0037】＜燃焼性試験の評価方法＞射出成型により得られた試料より作成した試験片について、酸素指数はJIS-K-7201に準拠し、UL燃焼試験はUL94V垂直燃焼性試験方法に準拠し、それぞれ測定した。

【0038】＜加工性(流動性)の評価方法＞得られたペレットを用い、JIS-K-6760に準拠して、メルトフローレート(200℃×5kg)を測定した。

(5)

特開平11-43511

7

8

て、アイゾット衝撃値を測定した。

【0040】＜引張試験＞射出成型により得られた試料から、3号ダンベルで打ち抜き試験片を作成し、引張り速度200mm/分で測定した。

【0041】＜曲げ試験＞射出成型により得られた試料から試験片を作製し、JIS-K-7203に準拠し測定した。

【0042】＜色差測定＞射出成型により得られた試料＊

＊から50mm×50mm×2mmの試験片を作製し、色差計を用い標準白板との色差を下式により算出した。

$$【0043】W = \{ (100 - L)^2 + a^2 + b^2 \}^{1/2}$$

（式中、L、a、bは試験片の測定値を表す）これらの結果を表1にあわせて示す。

【0044】

【表1】

＜配合組成（重量部）＞	実施例3	実施例4	比較例1	参 考
HIPS	100	100	100	100
実施例1の臭素化スチレンオリゴマー	20	—	—	—
実施例2の臭素化スチレンオリゴマー	—	20	—	—
市販の臭素化スチレンオリゴマー	—	—	20	—
三酸化ワタ	6.7	6.7	6.7	—
燃焼試験 酸素指数 (O1 %) 1)	25.0	25.0	25.0	18.5
UL-94V燃焼性 2)				
1/8インチ	V0	V0	V0	HB
1/16インチ	V2	V2	V2	HB
加工性（流動性）MFR	16	20	8.2	7.6
耐衝撃性 (kgf・cm/cm2)	4.1	4.4	2.8	8.20
引張試験				
降伏強さ (kgf・cm/cm2)	325	310	308	297
破断強さ (kgf・cm/cm2)	288	265	263	257
伸び率 (%)	31	30	23	43.2
曲げ試験				
曲げ弾性率 (kgf・cm/cm2)	24400	23500	24500	22000
曲げ強さ (kgf・cm/cm2)	491	523	445	419
色差試験 (W値)	85.6	82.1	59.2	—

1) 酸素指数 : スガ試験機製 ON-1型

2) UL94V燃焼性試験 : スガ試験機製 UL-94V型

【0045】比較例1

市販の臭素化スチレンオリゴマー（Ferro社パイロ
チェックLM）を用い、実施例3～実施例4と同様にH※

30※IPSに配合し、評価試験を実施した。結果を表1にあ
わせて示す。また、HIPS単独での各種評価結果も参
考として表1に示した。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

C08L 25:05)

識別記号

FI

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKewed/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.